

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.187.808**

(21) N° d'enregistrement national  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**73.20820**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- (22) Date de dépôt ..... 7 juin 1973, à 16 h 19 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 18-1-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 d 5/02; B 29 h 17/00; B 60 c 11/00.
- (71) Déposant : Société dite : THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, résidant aux  
États-Unis d'Amérique.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- (54) Production d'une composition pour bande de roulement pour enveloppe pneumatique.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
8 juin 1972, n. 260.793 au nom de Joseph C. Sanda, Jr.*

La présente invention concerne un nouveau procédé pour produire des enveloppes pneumatiques pour véhicules. On peut obtenir le corps ou la carcasse de l'enveloppe par coulée centrifuge d'une composition de caoutchouc liquide et qui ne com-  
5 porte donc pas d'élément de renforcement. Cependant, cette composition peut contenir de courtes fibres ou des pigments etc., et elle peut présenter à l'analyse une composition typique des carcasses d'enveloppes pneumatiques classiques. La bande de roulement n'est pas obtenue par coulée, mais on la  
10 place habituellement dans un moule et l'on dispose contre cette bande la carcasse de l'enveloppe pneumatique. On peut utiliser, si nécessaire, un adhésif pour lier ou coller la carcasse de l'enveloppe pneumatique à la bande de roulement.

La bande de roulement comprend un agent de renforcement  
15 comme du noir de carbone, de la silice ou un oxyde de métal, etc. On forme cette bande par allongement des chaînes d'un polymère poly-carboxylé provenant de la classe constituée par :

(a) des homopolymères ou des copolymères de diènes conjugués contenant 4 à 6 atomes de carbone (par exemple du poly-  
20 butadiène, du poly-isoprène, du poly-chloroprène, du poly-pipérylène, des copolymères de butadiène et d'isoprène, etc.),

(b) des copolymères d'un tel diène conjugué et d'un monomère vinyl-aromatique (par exemple des copolymères de butadiène et de styrène, d'isoprène et de styrène, de butadiène  
25 et de vinyl-naphtalène, de butadiène et d'alpha-méthyl-styrène, etc.),

(c) des copolymères d'un tel diène conjugué et d'un nitrile vinylique monomère (par exemple des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, d'isoprène et d'acrylonitrile, de  
30 butadiène et d'alpha- ou de bêta- méthacrylonitrile, etc.),

(d) des homopolymères ou des copolymères d'oléfines (par exemple de l'isobutylène, un copolymère de l'éthylène et du propylène, etc.),

(e) des polyesters (par exemple de la polycaprolactone,  
35 de l'adipate de polyéthylène, etc.), et,

(f) des polyéthers (par exemple du poly-tétrahydrofuranne, du polypropylène-glycol, etc.). En variante, on peut utiliser

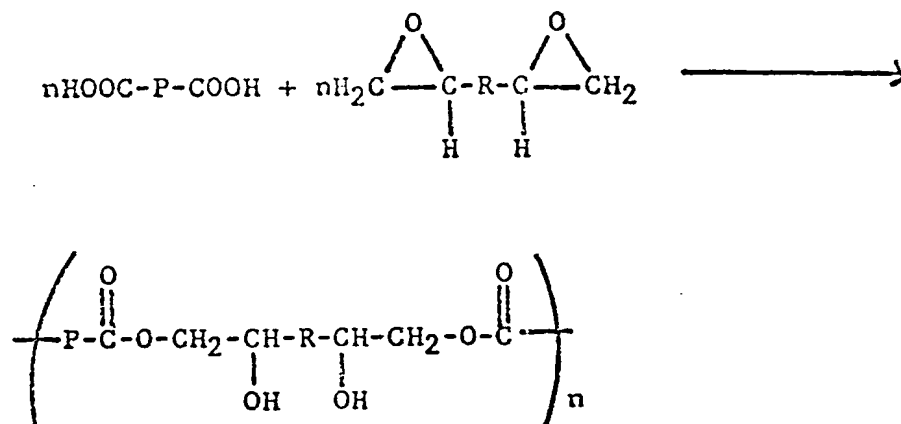
des polymères de type poly-amino et poly-thio provenant des mêmes classes, isolément ou en mélange avec des polymères polycarboxylés. On allonge les chaînes de la matière polycarboxylée à l'aide de (1) une résine diépoxyde aliphatique ou aromatique, (2) une aziridine, (3) un carbodiimide, (4) un diisocyanate ou (5) un glycéride, les réactions avec ce dernier agent étant des réactions de transestérification. On peut utiliser une vulcanisation auxiliaire à l'aide de soufre ou de peroxyde. La liste des copolymères ci-dessus se réfère à des caoutchoucs produits à partir de monomères que l'on utilise en des pourcentages se situant dans les intervalles de pourcentages usuels pour des monomères, et ces copolymères dérivent d'autres monomères choisis parmi les classes convenables. Le polymère de la bande de roulement peut comprendre des mélanges de polymères ci-dessus ou bien il peut également comprendre des mélanges d'un ou plusieurs des agents précités d'allongement des chaînes.

La résine diépoxyde aliphatique ou aromatique peut être, par exemple, choisie parmi un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bisphénol A ("Epon 828"), un éther diglycidyle du résorcinol ; du dicyclohexène époxydé ; des polyoléfines époxydées ; l'éther diglycidyle du 1,4-butane-diol, etc. L'aziridine peut être de l'oxyde de tris-(1-(2-méthyle)-aziridine)-phosphine, du "TEAMC" cyanamide), du HPT (cyanamide), des composés expérimentaux "XD-7063" et "XD-7064" (Dow), etc. Le carbodiimide peut être choisi parmi le dicyclohexyl-carbodiimide, du polycarbodiimide PCD (Naftone, Inc.), du polycarbodiimide ID-59 (DuPont), etc. Le diisocyanate peut être le 2,4-diisocyanate de toluène, du diisocyanate de hexa-méthylène, du diisocyanate de dianisidine, du di-isocyanate de diphenyl-méthane, etc. Le glycéride peut être de l'huile de soja, de l'huile d'olive, de l'huile de palme, etc.

Les réactions sont connues en pratique, et les producteurs des corps à faire réagir peuvent fournir des instructions particulières pour la production des polymères à chaînes allongées.

Ainsi, par exemple, la réaction d'un polybutadiène

liquide, terminé par des groupes carboxyles, avec une résine de diépoxyde peut être illustrée par l'équation suivante :



Dans l'équation, P représente du polybutadiène (ou l'un quelconque des polymères précités) qui sont carboxylés, et l'on donne une formule générale de la résine de diépoxyde dans laquelle R est un fragment aliphatique ou aromatique. L'indice  $n$ , par exemple, peut être aussi faible que 4 environ, mais sa valeur est en général plus élevée et se situe entre 10 ou 20 et 50 ou 100 ou même davantage, les polymères à masse moléculaire supérieure étant en général préférés.

Il peut y avoir plus de deux groupes carboxyles reliés au motif polybutadiène. Quel que soit le nombre des groupes carboxyles, il faut un nombre égal de groupes époxydes (ou d'autres groupes à action d'allongement des chaînes) pour achever la réaction, comme illustré dans l'équation, et cela est vrai que l'élastomère soit du polybutadiène ou soit tout autre élastomère. Le rapport entre époxyde et COOH, tel que représenté par la formule, est au moins égal à 1,00: 1, et cela est vrai quel que soit le nombre des groupes époxydes présents et quel que soit le diépoxyde que l'on utilise pour mettre la réaction en oeuvre. Le rapport entre groupes époxydes et groupes carboxyles peut être égal 1,0:1 ou être aussi élevé que 2,5:1 ou 3,5:1 ou même être supérieur. On utilise en général pour la réaction entre les groupes carboxyles et les groupes époxydes des catalyseurs, comme du DABCO, du

diméthylamino-méthyl-phénol, du 2,4,6-tri-(diméthylamino-méthyl) -phénol, du 3,5-di-isopropyl-salicylato-chrome-(III), etc. En général, la tendance à la production d'une auto-poly-mérisation de la résine époxyde est d'autant plus grande que  
5 le rapport groupes époxydes/groupes COOH est plus élevé. De fortes concentrations des accélérateurs de type amine tendent à favoriser cette auto-polymérisation. Lorsque l'on utilise d'autres agents d'allongement des chaînes, les rapports entre l'agent d'allongement des chaînes et le groupe carboxyle se  
10 situent dans les mêmes intervalles que ceux décrits pour le rapport époxyde/COOH. On peut avantageusement utiliser des processus auxiliaires de vulcanisation à l'aide de soufre ou d'un peroxyde, en utilisant une à quatre ou jusqu'à huit parties d'agents auxiliaires de vulcanisation pour cent  
15 parties de polymère.

La quantité du diépoxyde (ou d'un autre agent d'allongement des chaînes) à utiliser dépend des facteurs suivants :

- (1) la masse moléculaire du polymère ;
- (2) le nombre des fonctions (ou fonctionnalités) du po-  
20 lymère ;
- (3) la masse moléculaire de l'agent d'allongement des chaînes ;
- (4) le nombre des fonctions (ou fonctionnalité ) de l'a-  
gent d'allongement des chaînes ;
- 25 (5) la quantité des impuretés réactives ; et
- (6) les sites réactifs se trouvant sur les surfaces des charges que l'on utilise, comme du noir de carbone, etc.

Ainsi, il est impossible de suggérer de façon précise la quantité qu'il faut utiliser de ces agents d'allongement  
30 des chaînes.

L'allongement des chaînes des polymères terminés par des groupes carboxyles, sous l'influence d'autres agents d'allongement des chaînes, est connu en pratique et, en règle générale, les réactions seront catalysées par des cata-  
35 lyseurs connus.

On peut incorporer dans la composition de la bande de roulement du caoutchouc solide, des déchets de caoutchouc,

du caoutchouc régénéré, etc. La bande de roulement selon la présente invention comprendra toute quantité importante de vulcanisat provenant d'un polymère ayant un squelette contenant deux ou plusieurs groupes carboxyles, amino ou thio dont l'allongement des chaînes a été effectué comme décrit, et l'élastomère de la bande de roulement peut contenir jusqu'à 100 pour cent de ce polymère.

Pour la production des enveloppes pneumatiques par coulée centrifuge, on a utilisé un certain nombre de matières élastomères. On choisit ces matières en raison de leurs propriétés d'aptitude à l'écoulement, avec la possibilité d'un durcissement subséquent leur faisant prendre un état caoutchouteux convenable pour l'utilisation dans des enveloppes pour véhicule, que ces enveloppes soient pneumatiques ou non pneumatiques (bandage plein). Il a cependant été trouvé que les propriétés voulues pour la bande de roulement d'une enveloppe, comme la résistance au dérapage, etc., ne sont pas compatibles avec les propriétés nécessaires pour les flancs, comme la solidité mécanique et un module élevé, par exemple. Par conséquent, on a suggéré la production d'enveloppes composites, dans lesquelles on utilise des matériaux différents pour la portion servant de bande de roulement et pour la carcasse ou les flancs de l'enveloppe. Une telle construction utilise une section pré-formée de bande de roulement, formée d'une composition de caoutchouc naturel ou synthétique solide, que l'on place dans un moule ; on obtient par moulage centrifuge sur cette bande de roulement les flancs en une composition de poly-uréthane, afin de former une enveloppe composite. Voir, par exemple le brevet britannique N° 1 118 428. La principale difficulté dans ce type d'assemblage ou de construction réside en l'obtention d'une bonne adhérence entre la bande de roulement et la carcasse de l'enveloppe, puisque ces matières sont chimiquement très différentes.

On peut considérer que diverses formulations décrites dans le présent mémoire sont semblables à des formulations connues. Mais la Demanderesse tient à souligner que l'utilisation de telles formulations ou compositions de mélange

produire des bandes de roulement pour pneumatiques, séparément des carcasses ou corps de ces enveloppes pneumatiques, est nouvelle et brevetable.

On doit distinguer les compositions pour bande de roulement, que l'on utilise pour la mise en oeuvre de la présente invention, d'autres compositions pour pneumatiques, car ces compositions pour bande de roulement doivent avoir de bonnes caractéristiques de roulement en traction, aussi bien à l'état sec qu'humide, et une bonne résistance au dérapage.

Il est important que, si un pneumatique dérape, la bande de roulement ne soit pas chauffée au point de <sup>faire</sup> fondre suffisamment le caoutchouc pour empêcher le pneumatique d'avoir encore une bonne résistance au dérapage. Les compositions pour bande de roulement doivent être résistantes à l'abrasion afin de présenter une longue durée possible de service. De même, les compositions non vulcanisées pour bande de roulement peuvent être bien plus rigides que celles servant dans le reste de la carcasse d'une enveloppe pneumatique.

La composition pour bande de roulement peut être un mélange des différents polymères indiqués ici, et cette composition peut contenir de faibles quantités d'autres élastomères. Elle comprendra au moins 25 ou 50 pour cent, ou même davantage, d'un polymère de type polycarboxylé, thio ou amino. Le polymère peut comporter par chaîne plus de deux groupes réactifs. Il peut y en avoir jusqu'à 5 groupes réactifs ou même davantage dans certains cas. Cependant, le nombre moyen des fonction ne sera habituellement pas supérieur à 3,0. On détermine le nombre moyen des fonctions (ou fonctionnalité) à partir des données concernant la teneur en groupe carboxyle, thio ou amino (par exemple. les données obtenues par titrage à l'aide de KOH) et à partir de données concernant la masse moléculaire (par exemple la masse moléculaire déterminée par osmométrie en phase vapeur, la masse moléculaire déterminée par mesure de la viscosité en solution diluée, la chromatographie de traversée ou de perméation d'un gel, etc.), et il y a des difficultés considérables pour obtenir de cette façon une indication précise du nombre des

groupes fonctionnels.

Les ingrédients de mélange que l'on trouve dans la composition pour bande de roulement peuvent appartenir à n'importe quel type d'agent de renforcement, par exemple du noir de carbone comme GPF, ISAF, SAF, etc., de la silice précipitée, etc. On peut utiliser n'importe quel type d'huile ramolis-  
sante, comme des huiles paraffiniques, naphténiques et aromatiques, du phthalate de dioctyle, etc. Les huiles fortement aromatiques semblent offrir certains avantages par rapport aux autres huiles.

Tel qu'il sert ici, le terme "pigment" comprend des pigments de renforcement, des anti-oxygène ou anti-oxydants, des anti-ozone, des charges, du soufre, des peroxydes, etc.

On peut utiliser divers types d'anti-oxygène, d'anti-ozone, etc., comme suggéré par la pratique antérieure de l'utilisation de ces composés dans les caoutchoucs. Cependant, les phénols présentant un empêchement stérique sont probablement les plus utiles, car ils sont probablement les composés qui réagissent le moins avec les agents d'allongement des chaînes.

On peut utiliser n'importe lequel des peroxydes usuels pour compléter la vulcanisation.

On peut soumettre à un allongement des chaînes, isolément ou dans des mélanges avec des polymères terminés par des groupes carboxyles, d'autres polymères présentant des groupes terminaux différents, comme des polymères terminés par des groupes amino. (mais non pas par des groupes amino-tertiaires) et ayant des squelettes provenant de polyéthers de polyesters, de poly-butadiène, d'un copolymère butadiène-styrène, etc., et des polymères terminés par des groupes thiols ayant les mêmes types de squelettes. On peut utiliser avec les polymères comprenant des groupes terminaux amino et thiols les mêmes agents d'allongement des chaînes que ceux servant pour les polymères carboxylés.

Le mode opératoire de production des compositions pour bande de roulement implique habituellement deux stades.

Dans le premier stade, on pré-mélange et broie, de préférence



dans un broyeur pour peinture à trois rouleaux ou cylindres, un broyeur "Attritor", un malaxeur Brabender, etc., le polymère et tous les ingrédients du mélange, sauf les agents d'allongement des chaînes, de façon à disperser finement les pigments de renforcement et les autres types de pigments. On désigne cette matière comme étant un mélange-maître, et cette matière présente une durée possible de conservation quasi infinie. Dans le second stade, on incorpore l'agent d'allongement des chaînes dans le mélange-maître et l'on place la composition résultante pour bande de roulement dans le moule juste avant de couler sur cette bande de roulement la carcasse de l'enveloppe pneumatique. On effectue commodément le mélange dans le même type d'appareillage que celui ayant servi à produire le mélange maître ou dans un autre type de chambre de mélange comme un malaxeur Baker-Perkins. L'intervalle de temps s'écoulant entre le moment du mélange de l'agent d'allongement des chaînes dans le mélange maître et le moment de la coulée de la composition de formation de la carcasse de l'enveloppe sur la composition de bande de roulement doit être aussi bref que possible. L'adhérence de la bande de roulement au reste de l'enveloppe ou à la carcasse de l'enveloppe dépend d'un peu d'allongement des chaînes de la composition de bande de roulement avant l'addition de la composition pour carcasse dans le moule. On peut également régler la vitesse ou le taux d'allongement des chaînes en faisant varier le pourcentage de catalyseur présent.

Ce qui est indiqué ci-dessus est donné à titre illustratif, et l'on peut, si on le désire, utiliser d'autres modes opératoires et un autre appareillage.

La figure unique du dessin annexé est une coupe d'une enveloppe pneumatique préparée selon la présente invention. La bande de roulement (A) peut avoir n'importe quelle épaisseur voulue, et la ligne ou zone de séparation entre la bande de roulement (A) et le reste de l'enveloppe (carcasse B) peut varier d'emplacement et de configuration. Les talons de l'enveloppe sont désignés par C.

L'invention propose une composition pour bande de

roulement sur laquelle on peut mouler par centrifugation une carcasse d'enveloppe pneumatique. La portion de bande de roulement et la portion des flancs possèdent des propriétés différentes mais elles sont fermement rattachées les unes aux autres pour produire une structure solidaire. On peut utiliser un adhésif pour unir ces deux portions.

On forme habituellement l'enveloppe pneumatique en disposant tout d'abord la composition pour bande de roulement dans un moule de confection d'une enveloppe pneumatique, et en disposant ensuite contre la bande de roulement la composition génératrice de la carcasse de l'enveloppe pneumatique, par exemple en coulant par centrifugation une composition liquide contre la bande de roulement. On peut également disposer contre la bande de roulement un corps ou une carcasse d'enveloppe classique. On vulcanise ensuite ensemble la composition de bande de roulement et la composition de carcasse d'enveloppe, ce qui forme une liaison solide entre ces compositions. On peut, lorsque cela est nécessaire, utiliser un adhésif.

On peut placer dans le moule des cablées ou plis de renforcement sur la bande de roulement avant de couler la composition de formation de la carcasse de l'enveloppe pneumatique, mais un renforcement n'est pas nécessaire. On peut, si on le désire, incorporer de courts filaments de renforcement dans la composition pour bande de roulement.

Pour produire la composition pour bande de roulement, on peut librement mélanger ou interchanger les polymères polycarboxylés, de type thio ou amino, et l'on peut effectuer l'allongement des chaînes en utilisant des mélanges d'agents d'allongement des chaînes.

On effectue commodément la détermination du niveau ou pourcentage optimal d'agent d'allongement des chaînes en vulcanisant de faibles quantités d'un mélange-maître avec addition de diverses proportions d'un agent d'allongement des chaînes (en utilisant divers rapports entre l'agent d'allongement des chaînes et les groupes réactifs terminaux), et en choisissant parmi ces proportions le rapport qui donne les

propriétés voulues du vulcanisat.

La pratique se réfère à un appareillage utilisable pour la coulée d'enveloppes pneumatiques comme, par exemple, ce qui est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 555 141. On peut utiliser un tel appareillage, éventuellement perfectionné, pour produire les enveloppes pneumatiques à partir des compositions de bande de roulement de la présente invention. On supporte de n'importe quelle façon convenable les talons dans la cavité du moule. On dispose de façon convenable la bande de roulement dans la portion du moule correspondant à cette bande de roulement, et l'on peut couler ou disposer autrement contre cette bande de roulement la composition pour carcasse de l'enveloppe pneumatique. On peut utiliser une composition classique pour corps ou carcasse d'enveloppe pneumatique. Des compositions convenant pour une coulée de cette carcasse sont connues en pratique. On pourra par exemple se référer au brevet britannique N° 1 139 643.

La présente invention concerne la production de compositions pour bande de roulement dans un moule. On peut couler par centrifugation dans le moule la carcasse de l'enveloppe pneumatique sur la composition pour bande de roulement. La composition pour bande de roulement est habituellement si visqueuse qu'elle ne coule pas facilement pendant le moulage par coulée de la carcasse. On peut appliquer cette composition pour bande de roulement dans le moule à la truelle ou par un processus analogue, et l'on peut utiliser un gabarit, semblable, quoiqu'un peu plus long, à celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 555 141 précité.

Lors du moulage d'une enveloppe pneumatique, il peut s'avérer souhaitable d'utiliser un agent de séparation, comme une huile de type poly-(méthyl-silicone) que l'on applique par pulvérisation en aérosol sur les surfaces internes du moule pour faciliter la séparation du produit moulé avec le moule.

Les exemples suivants servent à illustrer, mais non à limiter, l'invention.

Dans les exemples qui suivent, on utilise des marques

commerciales et désignations pour identifier les matières dont on donne ci-après les compositions :

- 5                    "Adiprène L-167" :      Poly-tétrahydrofuranne liquide, terminé par des groupes isocyanates ; 6,3 pour cent de NCO. Densité :  $1,07 \pm 02$  ; produit chez DuPont.
- "DABCO" :                    1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]-octane.
- Diaziridine
- 10                  "XD-7063" :                    Diaziridine polymère expérimentale, présentant une masse typique de l'équivalent d'amine de 300 ; vendue par The Dow Chemical Company.
- 15                    Diaziridine
- "XD-7064" :                    Comme "XD-7063", sauf que la masse typique de l'équivalent d'amine est de 560.
- 20                    "DiCup 40 C" :                    Peroxyde de dicumyle à 40 pour cent, vendu par Hercules.
- Enjay "EMD-590" :                    Poly-isobutylène liquide terminé par des groupes carboxyles, vendu par Enjay.
- 25                    "Epon 828" :                    Produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bisphénol A, vendu par Shell
- 30                    Mélange "V-780" de résine époxyde/noir de carbone :                    Pâte 10/90 noir de carbone/résine époxyde, vendue par The Color Division of Ferro Corp.
- "Ethyl 702" :                    4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tertio-butyl-phénol), anti-oxygène produit par Ethyl Corporation.
- 35                    Plastifiant "Flexol EPO" :                    Huile de soja époxydée, vendue par Union Carbide.

	Noir ISAF ;	Noir de four à huile intermédiaire, à super-résistance à l'abrasion.
5	"Jeffamine D-2000" :	Polyoxypropylène liquide terminé par des groupes amino; vendu par Jefferson Chemical Co.
	MOCA :	Méthylène-bis-ortho-chloraniline, vendue par DuPont.
10	Noir SAF :	Noir de four à super-résistance à l'abrasion.
	"Shell Dutrex 916" :	Huile de ramollissement du caoutchouc, vendue par Shell Oil Company.
15	"Silicone Oil DC-200" :	Huile de type silicone, vendue pour la lubrification des moules et produite par Dow-Corning Company.
20	"Thiokol HC-434" :	Poly-butadiène liquide terminé par des groupes carboxyles et vendu par Thikol.
	Les propriétés indiquées ci-après ont été déterminées par application des essais suivants bien établis :	
25	Endurance DOT :	Essai d'endurance MVSS 109 du "Department of Transportation" (Ministère fédéral des Transports des Etats-Unis d'Amérique)
	Déformation permanente sous compression :	ASTM D-395 - Méthode B
30	Adhérence :	ASTM D-413-39 - Procédé machine; échantillons en bandes
	Module à 100 pour cent ou 300 pour cent - Résistance à la traction -	
35	Allongement limite :	ASTM D-412-62 T - Poinçon "C"
	Déchirure en anneau (déchirure en croissant) :	ASTM D-624-54 - Poinçon "B"

Dureté Shore A : ASTM D-2240-64 T  
 Rebondissement d'une bille d'acier J. H. Dillon, I. B. Prettyman et  
 G. L. Hall - J. Appl. Phys., 15,  
 309 (1944).

5

Dans les exemples 1 et 2 qui suivent, on donne deux groupes de propriétés : les propriétés du vulcanisat obtenu en laboratoire et les résultats de l'étude du comportement de la bande de roulement pour pneumatiques. Dans la plupart des cas, les deux groupes de résultats proviennent de la vulcanisation du même mélange pour bande de roulement. Les exceptions à cette règle sont indiquées dans le cas d'exemples particuliers.

Puisque l'on produit plusieurs enveloppes pneumatiques à partir de la composition de chaque exemple, on donne des résultats moyens pour les propriétés des vulcanisats obtenus en laboratoire.

Les exemples qui concernent la production d'une enveloppe pneumatique comprennent les résultats d'essais effectués sur des enveloppes ayant comme bande de roulement des compositions dont la formule est donnée séparément dans chaque exemple, et ayant des carcasses d'enveloppes pneumatiques préparées à partir du mélange suivant :

		<u>Parties en poids</u>
25	"Adiprène L-167"	100
	Huile de silicone "DC-200"	0,1
	Mélange "V-780" de résine époxyde	
	et de noir de carbone	2,5
	Phtalate de di(2-éthyl-hexyle)	
30	MOCA	19, 20 ou 21.

Dans certains cas, on ne donne pas de couleur spéciale à la carcasse de l'enveloppe, et l'on omet alors d'incorporer le mélange "V-780" de résine époxyde et de noir de carbone. La variation de la teneur en MOCA est due des variations, d'un lot à un autre, du pourcentage NCO dans le "Adiprène L-167", et l'on utilise plus de MOCA pour les compositions ayant une plus forte teneur en NCO.

La formule de composition n'est donnée qu'à titre illustratif, et l'on peut utiliser d'autres compositions dans lesquelles il y a des élastomères comportant des sites capables de réagir avec les sites réactifs se trouvant dans les compositions pour bandes de roulement.

On prépare la composition pour carcasse dans un récipient en acier inoxydable pouvant servir sous pression (autoclave), muni d'un agitateur mécanique, d'une enveloppe de chauffage et d'une enveloppe de refroidissement, de connexions pour la fourniture de l'azote et pour créer un vide dans l'espace libre du récipient, et une conduite de déchargé comportant une soupape et située au fond du récipient. On introduit ensemble dans le récipient, sous atmosphère d'azote, le prépolymère et tous les ingrédients, sauf MOCA, et l'on ferme le récipient. On fait ensuite régner dans ce récipient un vide correspondant à 3 à 5 millimètre de pression absolue, et l'on agite et chauffe le contenu à 72° C durant deux heures, après quoi on ouvre le récipient et l'on balaye à l'azote l'espace libre qui se trouve dans ce récipient.

On fait fondre la MOCA, on la met en surfusion par refroidissement à 37° C et on l'ajoute au récipient tout en agitant. On applique à nouveau un vide et l'on agite le mélange durant trois minutes. On introduit ensuite de l'azote sous pression dans le récipient, et l'on refoule le contenu par la conduite de décharge dans un moule contre la composition pour bande de roulement, préalablement appliquée dans la portion du moule correspondant à la bande de roulement. On maintient la rotation centrifuge du moule et l'on maintient la température du four à 121° C durant deux heures, après quoi on continue une rotation à l'air libre pour refroidir le moule. Au bout de cette période de temps, on arrête la rotation et l'on retire l'enveloppe du moule. La plupart des bandes de roulement se vulcanisent complètement pendant ce cycle.

On trouvera ci-après des exemples illustrant les compositions utilisables pour former la bande de roulement.

Exemple 1Formule de mélange :

- 5
- 100 parties de "Thiokol HC-434"
  - 50 parties de noir ISAF
  - 5 parties de "Shell Dutrex 916"
  - 1 partie de "Ethyl 702"
  - 3 parties de DABCO
  - 23,3 parties de "Epon 828".

10 On mélange dans un broyeur à trois rouleaux pour peinture tous les ingrédients, sauf "Epon 828", pour produire un mélange-maitre. On mélange ce mélange-maitre et "Epon 828" dans un malaxeur Baker-Perkins (pour enveloppes pneumatiques), on étale le mélange à la main dans les moules et l'on fait durcir durant trois heures à 100° C.

15 Propriétés physiques :

	Résistance à la traction :	124,25 kg/cm <sup>2</sup> à 230 pour cent d'allongement
20	Résistance à la traction à 100° C :	52,5 kg/cm <sup>2</sup> à 150 pour cent d'allongement
	Déchirure en anneau à 100° C :	44 kg par 2,54 centimètres
	Rebondissement à 22,8° C :	60 pour cent
25	Rebondissement à 100° C :	44 pour cent
	Dureté Shore A :	87
	Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C	76 pour cent
30	Adhérence à une composition de carcasse coulée :	34 kg par 2,5 centimètres à 22,8° C

Les essais de déformation permanente sous compression et d'adhérence ont été effectués sur un même lot de laboratoire.

35 Propriétés de la bande de roulement de pneumatiques  
(Dimension E 78-14)

Endurance DOT : 930 km -- boursoufflure de la bande



de roulement.

Mode opératoire pour la vulcanisation de la bande de roulement :

On applique à l'aide d'un gabarit chauffé (71° - 77° Celsius) la bande de roulement dans le moule pour production d'enveloppes pneumatiques et l'on soumet la composition à un pré-durcissement durant trente minutes à 107° C.

On laisse la bande de roulement refroidir durant cinquante-neuf minutes, cependant que l'on effectue diverses opérations d'assemblages, puis l'on chauffe à nouveau durant huit minutes à 107° C. On coule alors en deux minutes la composition pour carcasse (les dispositifs de chauffage fonctionnant encore et étant réglés à 107° C) et l'on continue à chauffer à 107° C pendant vingt minutes supplémentaires. On applique ensuite la vulcanisation principale (deux heures à 121° C), après quoi on refroidit l'enveloppe pneumatique en la faisant tourner durant une heure.

Exemple 2

Composition du mélange :

- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir de carbone ISAF
- 10 parties d'huile "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 3 parties de DABCO
- 22,98 parties de "Epon 828"

Propriétés physiques (tous les échantillons ont été vulcanisés durant trois heures à 100° C) :

Résistance normale à

la traction : 24,5 kg/cm<sup>2</sup> à 470 pour cent d'allongement

Après quatre jours de vieillissement à 100° Celsius :

-Résistance à la traction 99,75 kg/cm<sup>2</sup> à 400 pour cent d'allongement

- Déchirure (en

- croissant) par un anneau  
chaud à 100° C 11,3 kg/2,54 centimètres
- Rebondissement à  
22,8° C 53 pour cent
- 5 - Rebondissement à  
100° C 27 pour cent
- Dureté Shore A 72
- Déformation per-  
manente après vingt-deux  
10 heures de compression à  
70° C 26 pour cent
- Propriétés de la bande de roulement de l'enveloppe  
pneumatique (dimensions E 78-14)
- 15 Endurance DOT : 16 kilomètres, la bande de rou-  
lement se sépare complètement  
de la carcasse
- Mode opératoire de vulcanisation de la bande de rou-  
lement :
- 20 Le cycle de vulcanisation est le même dans ce cas  
que pour l'exemple 1, sauf que l'on prend quatre-vingt-dou-  
ze minutes pour les diverses opérations de l'assemblage.
- Exemple 3
- Composition du mélange :
- 25 - 100 parties de "Enjay EMD-590"
- 25 parties de noir ISAF
- 5 parties de DABCO
- 30,6 parties de "Epon 828"
- Propriétés physiques :
- 30 - Résistance à la  
traction (après trente-cinq  
minutes de vulcanisation  
à 149° C) 82,25 kg/cm<sup>2</sup> à 160 pour cent  
d'allongement
- Rebondissement  
35 (après cinquante-cinq mi-  
nutes de vulcanisation à  
149° C) :

A 22,8° C : 12 pour cent

A 100° C : 27 pour cent

- Dureté Shore A

(après cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 84

- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 48 pour cent.

L'exemple 3 montre l'utilisation de poly-isobutylène liquide, terminé par des groupes carboxyles, dans une composition de mélange pour bande de roulement.

#### Exemple 4

##### Composition du mélange :

- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 20 - 5 parties d'huile "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 701"
- 3 parties de DABCO
- 17,5 parties de "Epon 828"

##### Propriétés physiques :

- 25 - Résistance normale à la traction (après cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 84 kg/cm<sup>2</sup> à 540 pour cent d'allongement
- Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 113,75 kg/cm<sup>2</sup> à 280 pour cent d'allongement
- 30 - Résistance à la traction à 100° C (cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) 42 kg/cm<sup>2</sup> à 370 pour cent d'allongement
- 35

- Déchirure (en croissant) par un anneau à 100° C (après cinquante-cinq minutes de vulcanisation à 149° C) : 84 kg/2,54 centimètres
- 5 - Rebondissement d'une bille d'acier (après soixante-douze minutes de vulcanisation à 149° C) :
- A 22,8° C 52 pour cent
- A 100° C 33 pour cent
- 10 - Dureté Shore A (après soixante-douze minutes de vulcanisation à 149° C) 76
- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (soixante-douze minutes de vulcanisation à 149° C) 63 pour cent
- 15 La composition de l'exemple 4 est semblable à celle des exemples 1 et 2, sauf que l'on utilise moins de "Epon 828". On notera l'amélioration dans l'épreuve de la déchirure à 100° C.
- 20 Exemple 5  
Composition du mélange :
- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 25 - 5 parties de "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 0,5 partie de DABCO
- 10,5 parties de "Epon 828"
- Propriétés physiques :
- 30 - Résistance à la traction dans des conditions normales (après quatre-vingts minutes de vulcanisation à 160° C) : 11,9 kg/cm<sup>2</sup> à 310 pour cent d'allongement
- 35 - Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quatre-vingt minutes de

vulcanisation à 160° C) : . 73,5 kg/cm<sup>2</sup> à 270 pour cent d'allongement

- Rebondissement d'une bille d'acier (après cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) :
- 5 A 22,8° C : 31 pour cent
- A 100° C : 18 pour cent

- Dureté Shore A (après trente-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) :
- 10 55
- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) 76 pour cent

- 15 Dans la composition de l'exemple 5, il n'y a que 10,5 parties de "Epon 828" pour cent parties de polymère, afin de réduire à son minimum l'auto-polymérisation de la résine époxyde.

#### Exemple 6

- 20 Composition du mélange :
- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 5 parties de "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 25 - 0,5 partie de DABCO
- 2,5 parties de "DiCup 40 C"
- 10,5 parties de "Epon 828"

#### Propriétés physiques :

- Résistance à la traction dans les conditions normales (après quatre-vingts minutes de vulcanisation à 160° C) :
- 30 55,3 kg/cm<sup>2</sup> à 380 pour cent d'allongement.
- Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quatre-vingts minutes de vulcanisation à 160° C) :
- 35 98 kg/cm<sup>2</sup> à 210 pour cent d'allongement

- Rebondissement d'une bille  
d'acier (après cent-quatre minutes  
de vulcanisation à 160° C) :

5      A 22,8° C      35 pour cent  
      A 100° C      26 pour cent

- Dureté Shore A (après cent-  
quatre minutes de vulcanisation à  
160° C) :

60

10      - Déformation permanente  
après vingt-deux heures de compres-  
sion à 138° C (cent-quatre minutes  
de vulcanisation à 160° C) :

52 pour cent

15      La composition de l'exemple 6 est identique à celle  
de l'exemple 5, sauf que l'on utilise une vulcanisation  
auxiliaire à l'aide d'un peroxyde. On notera les améliorations  
obtenues pour toutes les caractéristiques physiques.

#### Exemple 7

#### Composition du mélange :

20      - 100 parties de "Thiokol HC-434"  
      - 50 parties de Noir ISAF  
      - 5 parties de "Shell Dutrex 916"  
      - 1 partie de "Ethyl 702"  
      - 3 parties de DABCO  
      - 25,2 parties de plastifiant "Flexxol EPO"

#### Propriétés physiques :

25      - Résistance à la traction dans  
les conditions normales (après qua-  
tre-vingts minutes de vulcanisation  
à 160° C) :

39,9 kg/cm<sup>2</sup> à 190 pour  
cent d'allongement

30      - Après quatre jours de vieil-  
lissement à 100° C, résistance à la  
traction (quatre-vingts minutes de  
vulcanisation à 160° C) :

72,8 kg/cm<sup>2</sup> à 210 pour  
cent d'allongement

35      - Rebondissement d'une bille  
d'acier (après cent-quatre minutes

de vulcanisation à 160° C) :

A 22,8° C 37 pour cent

A 100° C 46 pour cent

5 - Dureté Shore A (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) 57

- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) 24 pour cent

10 L'exemple 7 montre l'utilisation du plastifiant "Flexol EPO", qui est une huile de soja époxydée. La teneur moyenne en époxyde n'est que de 1,5 groupe époxyde par groupe glycéride, et l'allongement des chaînes s'effectue en partie par une réaction de trans-estérification.

15 Exemple 8

Formule de composition :

- 100 parties de "THIOKOL HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 5 parties de "Shell Dutrex 916"
- 20 - 1 partie de "Ethyl 702"
- 3 parties de DABCO
- 2,5 parties de "DiCup 40 C"
- 25,2 parties de plastifiant "Flexol EPO"

Propriétés physiques :

25 - Résistance à la traction :

dans les conditions normales (après quatre-vingts minutes de vulcanisation à 160° C) :

61,25 kg/cm<sup>2</sup> à 160 pour cent d'allongement

30 - Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quatre-vingt minutes de vulcanisation à 160° C) :

77,7 kg/cm<sup>2</sup> à 120 pour cent d'allongement

35 - Rebondissement d'une bille d'acier (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C) :

	A 22,8° C :	38 pour cent
	A 100° C :	48 pour cent
	- Dureté Sore A (cent-quatre minutes de vulcanisation à 160° C)	60
5	- Déformation permanente après vingt-deux heures de compression à 70° C (cent-quatre minutes de vulcanisation à 120° C) :	18 pour cent
10	L'exemple 8 est semblable à l'exemple 7, sauf que l'on a utilisé une vulcanisation auxiliaire à l'aide d'un peroxyde.	
	<u>Exemple 9</u>	
	<u>Composition du mélange :</u>	
	- 71,5 parties de "Thiokol HC-434"	
15	- 28,5 parties de "Jeffamine D-2000"	
	- 35,8 parties de noir ISAF	
	- 7 parties de "Shell Dutrex 916"	
	- 2,14 parties de DABCO	
	- 0,72 partie de "Ethyl-702"	
20	- 22,2 parties de "Epon 828"	
	<u>Propriétés physiques :</u>	
	- Résistance à la traction dans les conditions normales (quarante-cinq minutes de vulcanisation à 138° Celsius) :	
25		67,5 kg/cm <sup>2</sup> à 490 pour cent d'allongement
	- Après quatre jours de vieillissement à 100° C, résistance à la traction (quarante-cinq minutes de vulcanisation à 138° C) :	
30		101,5 kg/cm <sup>2</sup> à 330 pour cent d'allongement
	- Rebndissement d'une bille d'acier (après soixante minutes de vulcanisation à 138° C) :	
35	A 22,8° C :	37 pour cent
	A 100° C :	28 pour cent
	- Dureté Shore A (après	



soixante minutes de vulcanisation à  
138° C) :

54

- Déformation permanente

après vingt-deux heures de compres-  
sion à 70° C (après soixante minutes  
de vulcanisation à 138° C) :

75 pour cent

La composition de l'exemple 9 est un mélange de poly-  
butadiène terminé par des groupes carboxyles et de poly-oxy-  
propylène terminé par des groupes amino, avec un allonge-  
ment des chaînes effectué à l'aide d'une résine époxyde.

#### Exemple 10

#### Composition du mélange :

- 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 25 parties de "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 10,8 parties de Triéthylamine
- 97,2 parties de Diaziridine "XD-7063"

#### Propriétés physiques :

- Résistance à la traction dans  
les conditions normales (après qua-  
rante-cinq minutes de vulcanisation  
à 138° C) :

77 kg/cm<sup>2</sup> à 100 pour  
cent d'allongement

- Déchirure en croissant à  
22,8° C (après quarante-cinq minu-  
tes de vulcanisation à 138° C) :

61,5 kg/2,54 centimètres

- Rebondissement d'une bille  
d'acier (après quarante-cinq minutes  
de vulcanisation à 138° C) :

A 22,8° C :

41 pour cent

A 100° C

50 pour cent

- Dureté Shore A (après qua-  
rante-cinq minutes de vulcanisation  
à 138° C) :

75

- Essai sur flexomètre Fires-  
stone (après soixante minutes de

vulcanisation à 138° C), température

après 1 heure d'essai

138 ° C

- Déformation permanente après

vingt-deux heures de compression à

5 70° C (après quarante-cinq minutes

de vulcanisation à 138° C) :

44 pour cent

Exemple 11

Formule de composition :

- 10 - 100 parties de "Thiokol HC-434"
- 50 parties de noir ISAF
- 25 parties de "Shell Dutrex 916"
- 1 partie de "Ethyl 702"
- 10,8 parties de triéthylamine
- 157,3 parties de Diaziridine "XD 7064"

15 Propriétés physiques :

- Résistance à la traction dans

les conditions normales (après qua-

rante-cinq minutes de vulcanisation

à 138° C) :

63,7 kg/cm<sup>2</sup> à 10 pour  
cent d'allongement

20

- Rebondissement d'une bille

d'acier (après quarante-cinq minu-

tes de vulcanisation à 138° C) :

A 22,8° C

28 pour cent

25

A 100° C

30 pour cent

- Dureté Shore A (après qua-

rante-cinq minutes de vulcanisation

à 138° C) :

62

- Déformation permanente après

30 vingt-deux heures de compression à

70° C (quarante-cinq minutes de vul-

canisation à 138° C) :

76 pour cent

Les exemples 10 et 11 montrent la vulcanisation, à

l'aide de diaziridine, de poly-butadiène terminé par des

35 groupes carboxyles.

REVENDICATIONS

1 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatiques, caractérisée en ce qu'elle comprend le produit de la réaction d'un polymère choisi dans la classe constituée par les homopolymères et copolymères polycarboxylés de diènes conjugués contenant 4 à 6 atomes de carbone, les copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un monomère vinyl-aromatique, les copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un nitrile vinylique monomère, les polymères polycarboxylés d'oléfinés contenant 3 à 8 atomes de carbone et les poly éthers et polyesters polycarboxylés, d'une part, et d'un composé mis en réaction et choisi dans la classe constituée par les résines aliphatiques et aromatiques di-époxydées, la diaziridine, les carbodilimides, les diisocyanates et les glycérides, d'autre part, avec suffisamment d'agent de renforcement pour une bande de roulement d'enveloppe pneumatique.

2 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est du polybutadiène terminé par des groupes carboxyles et en ce que le composé que l'on fait réagir est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

3 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est du poly-isobutadiène terminé par des groupes carboxyles et le corps que l'on fait réagir est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

4 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est un mélange de polybutadiène terminé par des groupes hydroxyles et de polyoxypropylène terminé par des groupes amino, et le corps que l'on fait réagir est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

5 - Composition pour bande de roulement d'enveloppe pneumatique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le produit de la réaction du polymère et du corps que l'on fait réagir avec ce polymère est vulcanisé à l'aide d'un peroxyde.

6 - Procédé pour produire une bande de roulement pour enveloppe pneumatique, caractérisé en ce qu'on fait réagir un polymère de la classe constituée par les homopolymères et les copolymères polycarboxylés de diènes conjugués contenant 4 à 6 atomes de carbone, les copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un monomère vinyl-aromatique, ces copolymères polycarboxylés d'un tel diène conjugué et d'un nitrile vinylique monomère, les polymères polycarboxylés dioléfiniques contenant 3 à 8 atomes de carbone et de polyéthers et polyesters polycarboxylés, d'une part, et un corps choisi dans la classe constitué par les résines aliphatiques et aromatiques di-époxydées, la diaziridine, les carbodiimides, les diisocyanates et les glycérides, en ajoutant suffisamment d'agent de renforcement pour l'obtention d'une bande de roulement pour enveloppe pneumatique.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère est du polybutadiène terminé par des groupes carboxyles et le corps que l'on fait réagir avec le polymère est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et bis-phénol A.

8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère est du poly-isobutylène terminé par des groupes carboxyles, et le corps que l'on fait réagir avec le polymère est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du bis-phénol A.

9 - Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'on soumet le produit de la réaction du polymère à une vulcanisation à l'aide d'un peroxyde.

